



Darstellung technisch bedeutsamer Metalle

Matthias Kohles, WS 07/08

Gliederung

1	Gediegen vorkommende Metalle.....	2
2	Rösten.....	2
3	Reduktion mit Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffmonoxid.....	2
4	Aluminothermisches Verfahren.....	3
5	Reduktion mit Wasserstoff.....	4
6	Elektrolytische Metall-Darstellung.....	4
7	Cyanid-Laugerei.....	5

Einstieg: Was sind eigentlich bedeutsame Metalle? Waren schon immer dieselben Metalle bedeutsam? Wichtige Metalle findet man heutzutage zuhauf. Ohne Eisen gäbe es keinen Stahl, wir müssten unser Frühstücksbrötchen mit einem Stein-Keil aufschlitzen. Ohne Kupfer-Kabel wäre weder die Wiedergabe dieser Seite möglich, noch würde das Licht im Arbeitszimmer leuchten. Ganz zu schweigen von Aluminium-/Titan-Legierungen im Flugzeug-Bau oder Gold und Silber für die Schmuck-Industrie. Aber auch Metalle, die weniger bekannt sind, sind für die Produkte der Industrie immens wichtig. Ohne die Metalle Molybdän, Chrom, Vanadium und Kobalt wären die hochfesten Stähle der Auto-Industrie nicht denkbar, ebenso wie ohne Blei-Akkumulator keines der Autos gestartet werden könnte. Ganz zu schweigen von Lithium (Handy-Akku) oder Natrium (Straßen-Lampe, Katalysator in der chem. Synthese). Doch auch schon in früheren Zeiten, als der Mensch lernte für sich Werkzeuge herzustellen, waren Metalle für ihn bedeutsam, wie das folgende Zitat belegt: „Die Bronze-Zeit ist die Periode in der Geschichte der Menschheit, in der Metall-Gegenstände vorherrschend aus Bronze hergestellt wurden.“ [8]

Nun ist Bronze nicht als besonders feste Legierung bekannt, warum nutzte der Mensch also nicht Eisen für seine Speer-Spitzen? Dies liegt daran, dass die meisten Metalle in Verbindungen, also in oxidiert Form vorliegen, die erst durch einen mehr oder weniger aufwändigen Prozess reduziert werden müssen. Diese Techniken mussten erst im Laufe der Zeit entwickelt werden.

Das Darstellungsverfahren hängt von mehreren Faktoren ab. Um bei den Früh-Menschen zu bleiben: Zunächst natürlich vom Entwicklungsstand. Zum anderen hängt es in entscheidender Weise vom Ausgangsmaterial, also der Erz-Art ab.

1 Gediegen vorkommende Metalle

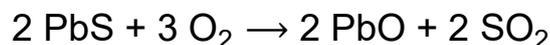
Es gibt einige wenige Metalle, die so edel sind, dass sie in reiner Form in der Natur vorkommen. Dies sind neben Kupfer, Silber, Gold und Platin noch Osmium, Iridium, Palladium, Ruthenium und Rhodium. Vereinzelt (z. B. Kupfer) kommen diese auch in gebundener Form vor. Die gediegen vorkommenden Metalle, vor allem Cu, Ag und Au sind dem Menschen schon lange bekannt. Aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Härte eignen sie sich allerdings kaum für den Bau von Werkzeugen. Vereinzelt werden diese Metalle auch noch heute, in Form von Nuggets „gefunden“.



Abb. 1: gediegen in der Natur gefundenes Kupfer-Stück, ein Nugget [5]

2 Rösten

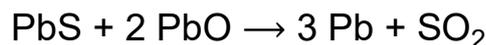
Diese Methode wird vor allem bei sulfidischen Erzen angewandt, wie zum Beispiel FeS_2 , HgS , Cu_2S und PbS . Allgemein wird dies so durchgeführt, dass das betreffende Erz in einem Schacht-Ofen zur Rotglut gebracht wird und dann O_2 hindurchgeblasen wird. Das enthaltene Sulfid wird zu SO_2 oxidiert, das Metall entweder in das Metall-Oxid (PbO bzw. Fe_2O_3) überführt, oder direkt zum Rein-Metall reduziert (Cu, Hg). Die Reaktionsgleichung am Beispiel von Blei lautet:



Nun gibt es mehrere Möglichkeiten. Hat man das Rein-Metall schon erhalten, so kann man dieses noch reinigen. Die Metall-Oxide können nun in zwei verschiedenen Verfahren weiterverarbeitet werden: Dem Röstreduktionsverfahren und dem Röstreaktionsverfahren. Das Röstreaktionsverfahren kann dem Rösten direkt angeschlossen werden bzw. der gesamte Prozess wird so ausgelegt, dass der Reaktionsschritt direkt angehängt werden kann. Hierbei wird, wieder exemplarisch für Blei, der Bleiglanz (PbS) unvollständig geröstet, circa 1/3 bleibt als PbS erhalten, der Rest liegt als Bleioxid vor:



Das Bleioxid und das Bleisulfid werden nun unter Luft-Abschluss weiter erhitzt. Bei der Umsetzung entsteht elementares Blei und Schwefeldioxid:

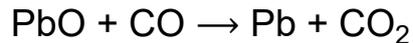


Das so erzeugte „Werk-Blei“ (Blei-Gehalt ca. 98%) enthält noch Verunreinigungen wie Cu, As, Sb, Ag und Au. Die Raffination des Bleis verläuft über mehrere Stufen, bis das Blei schließlich zu annähernd 100% rein ist.

3 Reduktion mit Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffmonoxid

Die Reduktion der Metall-Oxide wird hier mit Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffmonoxid erreicht. Die Vorteile dieser Methode ist die relativ einfache Erzeugung großer Mengen Metalls, sowie die geringen Kosten. Diese Art der Metall-Darstellung wird unter anderem bei Eisen, Nickel, Zink, Mangan, Vanadium und, wie schon beschrieben, bei Blei angewandt.

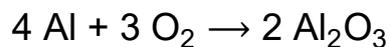
Der eingesetzte Kohlenstoff wirkt mehrfach reduzierend, sowohl Koks (C) als auch Kohlenstoffmonooxid (CO) reduzieren in verschiedenen Stufen des Prozesses das eingesetzte Metall-Oxid. Die eigentliche Reduktion des Bleioxids erfolgt durch CO, welches durch die Verbrennung des Koks entsteht.



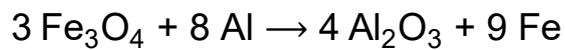
Diese Art der Darstellung kann nur bei Metallen angewendet werden, die keine Carbide bilden. Für die anderen Metalle werden weitere Methoden benötigt.

4 Aluminothermisches Verfahren

Um schwerreduzierbare Metall-Oxide und die Metall-Erze, die mit Kohlenstoff Carbide bilden, darstellen zu können, wird das aluminothermische Verfahren angewandt. Das jeweilige Metall-Oxid wird mit Aluminium zur Reaktion gebracht, es entsteht Aluminium(III)-oxid und das entsprechende Metall. Triebkraft der Reaktion ist die hohe Bildungsenthalpie von Al_2O_3 :



Die molare Bildungsenthalpie von Al_2O_3 aus den Elementen beträgt $-1.676,8 \text{ kJ}$. Das heißt, dass jedes Metall-Oxid, dessen Bildungsenthalpie niedriger als die des Aluminium(III)-oxides ist, auf diese Weise zum Metall reduziert werden kann. Die Bildungsenthalpie für ein Mol Fe_3O_4 beträgt zum Beispiel -1.118 kJ und kann deshalb durch Aluminium zu reinem Eisen reduziert werden. Die Metalle Chrom, Titan, Mangan und Silicium werden auf diese Weise dargestellt. Um den stark exothermen Charakter der Reaktion darzustellen, wurde das Thermit-Verfahren vorgeführt. Hierbei wird Fe_3O_4 mit Aluminium umgesetzt:



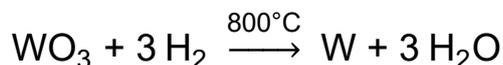
Die bei diesem Prozess freiwerdende Energie beträgt pro Formel-Umsatz -3.341 kJ . Das gebildete Eisen ist hochrein und fließt in weißglühender Form aus dem Reaktionsgefäß. Das Thermit-Verfahren wird zum Fügen von Eisenbahn-Schienen heute noch verwendet.



Abb. 2: Schweißen einer Bahn-Schiene nach dem Thermit-Verfahren. Deutlich zu erkennen ist die Heftigkeit der Reaktion [6]

5 Reduktion mit Wasserstoff

Die Metalle Wolfram und Molybdän können nur durch die Reduktion mit Wasserstoff dargestellt werden. Die Reduktion mit Kohlenstoff scheidet aus, da sich so Carbide bilden würden, die Aluminothermie ist ebenfalls ungeeignet, da es so zur Bildung intermetallischer Phasen käme. Zwar lassen sich durch Wasserstoff beinahe alle Metall-Oxide zum jeweiligen Metall reduzieren, jedoch ist diese Methode im großtechnischen Maßstab zu teuer. Im Labor findet sie dennoch Anwendung. Das Metall-Erz, hier Wolfram, wird über mehrere Schritte in Wolfram(IV)-oxid überführt. Dieses wird auf etwa 1.200°C erhitzt und im Wasserstoff-Strom reduziert.



Das entstandene Wolfram wird anschließend entweder in Barren gepresst (gesintert) oder bei ca. 3.400°C in reiner Wasserstoff-Atmosphäre durch Zonen-Schmelzen in kompaktes Wolfram überführt.



Abb. 3: Wolfram-Späne hoher Reinheit [7]

6 Elektrolytische Metall-Darstellung

Für die unedlen Metalle wie Lithium, Natrium, Magnesium und Aluminium ist die Wasserstoff-Reduktion ebenfalls ungeeignet. Um diese Metalle darstellen zu können bedient man sich der Elektrolyse aus der Schmelze. Die großtechnische Verwendung dieser Metalle, allen voran Aluminium, war erst durch die ausreichende Versorgung mit elektrischem Strom möglich. Für Natrium wird heute größtenteils das sogenannte Downs-Verfahren angewandt. Hierbei wird in einem ausgemauertem Eisen-Kessel zunächst ein NaCl/CaCl₂-Gemisch bei ca. 600°C geschmolzen. Von unten her ragt die Graphit-Anode in die Schmelze, welche ringförmig von der Eisen-Kathode umgeben ist. Die Eisen-Kathode ist ihrerseits durch ein Diaphragma aus Eisen von der Anode getrennt. Das gebildete Chlor steigt aus der Schmelze auf und wird über eine Sammel-Glocke abgeleitet. Das flüssige Natrium wird oberhalb der Kathode abgezogen:

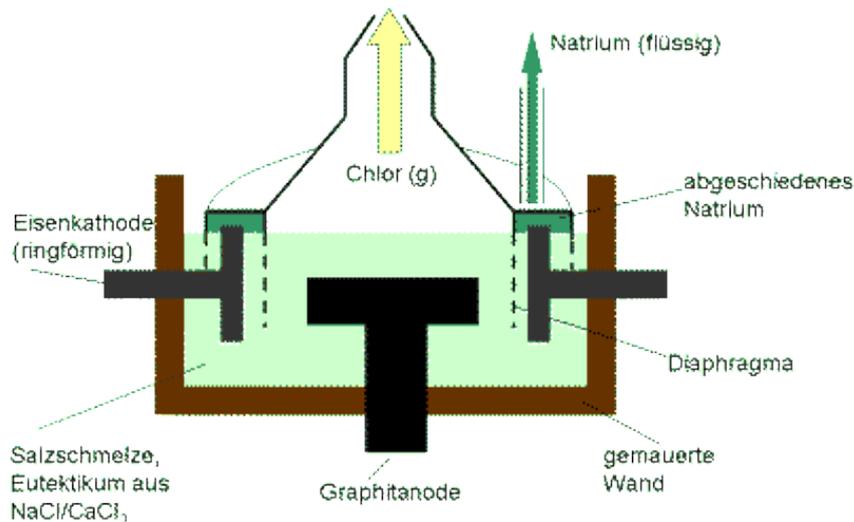
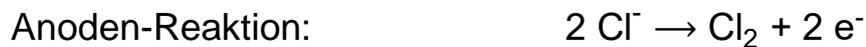


Abb. 4: Downszelle zur elektrolytischen Darstellung von Natrium aus der Schmelze. Um den Schmelzpunkt zu erniedrigen wird ein eutektisches Gemisch aus NaCl und CaCl₂ verwendet.

Der Reaktionsverlauf sieht im Einzelnen so aus:



Das gewonnene Chlor wird unter anderem dafür verwendet anorganische bzw. organische Chlor-Verbindungen herzustellen, die in der Synthese wichtige Ausgangsstoffe darstellen.

7 Cyanid-Laugerei

Durch die schon mehrere tausend Jahre währende Nutzung der Edel-Metalle, sind große Vorkommen reinen Metalls selten geworden. So werden heutzutage beispielsweise Gold-Lagerstätten erschlossen, deren Gold-Gehalt nur wenige Gramm pro Tonne Gestein beträgt. Allerdings machen der enorm gestiegene Gold-Preis und die wachsende Nachfrage selbst diese Vorkommen lukrativ. Das erzhaltige Gestein wird zerkleinert und in wässriger NaCN-Lösung mit Druck-Luft durchlüftet. Das Gold bildet so mit dem Cyanid-Ion einen farblosen, im Wasser gelösten, Komplex:



Die Lösung wird nun mit Zink-Staub versetzt, was dazu führt, dass Gold ausfällt, da der gebildete Zinkat-Komplex stabiler ist als der Aurat-Komplex.



Neben dem oben beschriebenen Gold werden die Edel-Metalle Silber und Platin auf diese Weise gewonnen.

Zusammenfassung: Die Nutzung der Metalle begann bereits vor mehreren tausend Jahren. Durch die stetig steigende Nachfrage werden heute auch die Lagerstätten erschlossen, die vor 100 Jahren noch zu unrentabel erschienen. Die Darstellungsmethoden werden immer mehr verfeinert und haben nichts mehr mit dem bronzezeitlichen Einsammeln kleinerer Erz-Brocken zu tun. Doch die massenhafte Nutzung der Rohstoff-Vorkommen hat auch ihre Schatten-Seiten. So werden in vielen Teilen der Welt, in denen beispielsweise Gold abgebaut wird, die Rückstände der Darstellung einfach in die Umwelt entsorgt. Dies führt dazu, dass die Umgebung der Mine nach Jahrzehnten der Ausbeutung einer Mond-Landschaft gleicht. Deshalb gewinnt das Recycling der metallhaltigen Abfälle immer mehr an Bedeutung, auch deshalb, weil es mittlerweile oftmals billiger ist als das Erschließen neuer Lagerstätten. So werden zum Beispiel alte Auto-Batterien recycelt, um an das Blei der Zellen zu gelangen. Die in alten Elektro-Bauteilen enthaltenen Edelmetalle werden ebenso wiederverwendet wie der Stahl aus den Alt-Autos.

Abschluss: fehlt.

Quellen:

1. Holleman, A. F., Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin 1985
2. Riedel, Anorganische Chemie, 5. Aufl., de Gruyter, Berlin 2002
3. Binnewies, Jäckel, Wilner, Allgemeine und Anorganische Chemie, Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2004
4. http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/metalle_8_2.html, 20.12.2009
5. <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper.jpg>, 20.12.2009 (Autor: Jurii, Lizenz: Creative Commons 3.0)
6. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/ea/Thermit_welding.jpg; 20.12.2009 (Autor: 櫻, Lizenz: GNU Free Documentation License)
7. http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Wolfram_1.jpg, 04.01.2010 (Autor: Tomihahndorf, Lizenz: gemeinfrei)
8. <http://de.wikipedia.org/wiki/Bronzezeit>, 04.01.2010